

Rec'd PCT/PCT/EP 03/2005 D775

P03/11077



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 05 NOV 2003	
WIPO PCT	

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02406009.7

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02406009.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 21.11.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Interferenzpigmente auf Basis von SiO 0,95-1,8

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filling/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

**Interferenzpigmente auf Basis von  $\text{SiO}_{0,95-1,8}$** 

Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente mit einem Kern aus  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , umfassend ein Metalloxid mit niedriger Brechzahl oder eine dünne halbdurchlässige

- 5 Metallschicht, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung beim Tintenstrahldruck, zur Färbung von Textilien, zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika, Glasuren für Keramiken und Gläser.

Interferenzpigmente mit einem  $\text{SiO}_2$ -Kern sind bekannt:

- 10 Die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen werden gemäss einem in der WO93/08237 beschriebenen Verfahren, auf einem endlosen Band durch Verfestigung und Hydrolyse einer Wasserglaslösung hergestellt. Dort ist auch deren Beschichtung mit  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschrieben.  
 WO98/53011 beschreibt mehrschichtige Interferenzpigmente, bestehend aus  $\text{SiO}_2$ , das mit alternierenden Schichten von Metalloxiden mit niedriger und hoher Brechzahl beschichtet ist, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt. Die Metalloxidschichten werden nasschemisch aufgebracht. Durch Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -Substraten anstatt von Mica-Substraten kommt man zu Interferenzpigmenten mit höherer Farbstärke und Farbreinheit.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Interferenzpigmente bereitzustellen, die gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Interferenzpigmenten, höhere Farbstärke und Farbreinheit zeigen.

Diese Aufgabe wurde gelöst, durch ein Pigment, dessen Teilchen eine Länge von 2  $\mu\text{m}$  bis 5 mm, Breite von 2  $\mu\text{m}$  bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis

- 25 Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1,1 \leq y \leq 1,8$  mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten, umfassend  
 (a) ein Metalloxid mit hoher Brechzahl, bzw,

- 30 ein Pigment, dessen Teilchen eine Länge von 2  $\mu\text{m}$  bis 5 mm, Breite von 2  $\mu\text{m}$  bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1,1 \leq y \leq 1,8$  mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten, umfassend  
 35 (a) eine dünne halbdurchlässige Metallschicht.

Bevorzugte Interferenzpigmente umfassen neben (a) dem Metalloxid mit hoher Brechzahl, zusätzlich (b) ein Metalloxid mit niedriger Brechzahl, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt.

5

Unter einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von kleiner als etwa 1,65 verstanden. Unter einem Metalloxid mit hoher Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von grösser als etwa 1,65 verstanden.

10 Das Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  oder ein Gemisch aus diesen Oxiden oder einem Eisentitanat, einem Eisenoxidhydrat, einem Titansuboxid oder einer Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ausgewählt.

Das Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird bevorzugt aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,

15  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder eine Mischung daraus ausgewählt, wobei gegebenenfalls Alkal- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können.

Die bevorzugten Interferenzpigmente werden erhalten, indem man das  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet wird, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wässrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.

25

Interferenzpigmente mit einem Kern aus  $\text{SiO}_2$ , die nasschemisch gegebenenfalls in der angegebenen Reihenfolge mit  $\text{TiO}_2$  (Kern:  $\text{SiO}_2$ ; Schicht:  $\text{TiO}_2$ ),  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$  (Kern:  $\text{SiO}_2$ ; Schicht: Mischschicht aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kern  $\text{SiO}_2$ ; erste Schicht:  $\text{TiO}_2$ ; zweite Schicht:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Berliner Blau}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Fet}\text{TiO}_3$ ,

30  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet sind, sind besonders bevorzugt.

Das  $\text{TiO}_2$  kann gegebenenfalls mittels üblicher Verfahren reduziert werden:

US-B-4,948,631 ( $\text{NH}_3$ , 750-850 °C), WO93/19131 ( $\text{H}_2$ , > 800 °C) oder DE-A-19843014

35 (festes Reduktionsmittel, wie beispielsweise Silicium, > 800 °C)

Die dünne halbdurchlässige Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht beispielsweise aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen. Die SiO<sub>y</sub>-Substrate können nur auf einer parallelen Fläche eine Metallschicht aufweisen, die Metallschicht ist jedoch vorzugsweise auf beiden

5 parallelen Flächen der SiO<sub>y</sub>-Substrate vorhanden.

Die plättchenförmigen SiO<sub>y</sub>-Substrate bzw. die planparallelen Körper aus SiO<sub>y</sub>, mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,8$ , insbesondere  $1,4 < y < 1,8$  können mittels einem Verfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst (siehe EP02405649):

- 10 a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht,  
 b) Aufdampfen einer SiO<sub>y</sub>-Schicht auf die Trennmittelschicht,  
 c) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel,  
 d) Abtrennen des SiO<sub>y</sub> vom Lösungsmittel.

15

Die SiO<sub>y</sub>-Schicht in Schritt b) wird vorzugsweise aus einem Verdampfer aufgedampft, in welchem eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>y</sub> sowie Gemischen davon, vorliegt.

20 SiO<sub>y</sub> mit  $y > 1,0$  wird erhalten indem man die Verdampfung von SiO in Gegenwart von Sauerstoff durchführt. Weitgehend absorptionsfreie Schichten erhält man, wenn man die wachsende SiO<sub>y</sub>-Schicht während des Bedampfungsvorganges mit UV-Licht bestrahlt (DE-A-1621214).

25 Durch sogenannte reaktive Verdampfung von SiO in reiner Sauerstoffatmosphäre können beispielsweise SiO<sub>1,6</sub>-Schichten erhalten werden, die im Sichtbaren nicht absorbieren und deren Brechungsindex bei 550 nm 1,55 beträgt (E. Ritter, J. Vac. Sci. Technol. 3 (1966) 225). Durch das vorstehend genannte Verfahren sind SiO<sub>y</sub>-Substrate (bzw. SiO<sub>2</sub>-Substrate)

30 verfügbare, die im Vergleich zu natürlichen Glimmerplättchen, aber auch im Nassverfahren hergestellten Plättchen, hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von  $\pm 10$ , bevorzugt  $\pm 5\%$  der durchschnittlichen Dicke aufweisen.

Die SiO<sub>y</sub>-Schicht wird erhalten, indem ein vorzugsweise stöchiometrisches Gemisch aus feinem Silizium- und Quarzpulver (SiO<sub>2</sub>) in einem Verdampfer, der beispielsweise in DE 3442874 C1 und in US-A-6,202,591 beschrieben ist, auf mehr als 1300°C im Hochvakuum erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das unter Vakuum direkt auf den

- vorbelauenden Träger gelenkt und dort als SiO kondensiert wird. Auch nicht-stöchiometrische Gemische können verwendet werden. Im Verdampfer liegt eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>y</sub>, sowie Gemischen davon, vor, wobei die Teilchengröße der miteinander reagierenden Substanzen (Si und SiO<sub>2</sub>) zweckmäßig kleiner als 0,3 mm ist. Das Gewichtsverhältnis von Si zu SiO<sub>2</sub> liegt zweckmäßig im Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 (Gewichtsteile), vorzugsweise liegt ein stöchiometrisches Gemisch vor. Im Verdampfer vorhandenes SiO<sub>y</sub> verdampft direkt. Si und SiO<sub>2</sub> reagieren bei einer Temperatur von mehr als 1300°C zu Siliziummonoxiddampf. Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihydroxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoësäure,  $\beta$ -Hydroxychinalin-5-sulfonsäuremonohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin, Saccharin und seine Salze, Tetraphenylmethan, Triphenyle, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat. Gewöhnlich wird Schritt c) bei einem Druck durchgeführt, der höher als der Druck in den Schritten a) und b) und niedriger als der Atmosphärendruck ist.
- Der bewegliche Träger weist vorzugsweise ein oder mehrere geschlossene Metallbänder mit oder ohne Polymer-Beschichtung oder ein oder mehrere Polyimid- oder Polyethylenterephthalatbänder auf. Der bewegliche Träger kann ferner ein oder mehrere um eine Achse rotierende Scheiben, Zylinder oder andere rotationssymmetrische Körper aufweisen. Es können mehrere Trennmittel- und Silizium-Suboxidschichten auf den beweglichen Träger im Vakuum abwechselnd nacheinander aufgedampft werden, bevor deren Entfernung durch Auflösen der kondensierten Trennmittelschichten stattfindet. Die planparallelen Körper aus SiO<sub>y</sub>, werden vom Lösungsmittel des Trennmittels vorzugsweise durch Auswaschen und nachfolgendes Filtern, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen getrennt. Die planparallelen Körper aus Siliziumsuboxid können ferner nach dem Auswaschen des im Lösungsmittel enthaltenen, gelösten Trennmittels zusammen mit dem Lösungsmittel eingefroren werden und nachfolgend einem Prozess der Gefriertrocknung unterzogen werden, wobei das Lösungsmittel durch Sublimation unterhalb des Tripelpunktes

abgetrennt wird und das trockene Siliziumsuboxid in Form von einzelnen planparallelen Körpern zurückbleibt.

Das auf dem beweglichen Träger kondensierte Silizium-Suboxid entspricht der Formel  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y < 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 < y < 1,8$ , besonders bevorzugt  $1,4 < y < 1,8$ , wobei

- 5 y-Werte von weniger als 1 durch einen Siliziumüberschuss im Verdampfmaterial erzielt werden. Verdampftes  $\text{SiO}$  kondensiert, außer im Ultrahochvakuum, bei technischen Vakua von einigen  $10^{-2}$  Pa immer als  $\text{SiO}_y$  mit  $1 \leq y < 1,8$ , insbesondere mit  $1,1 < y < 1,5$ , da durch Ausgasung von Oberflächen in Hochvakuumapparaturen immer noch Spuren von Wasserdampf vorhanden sind, welche mit dem reaktionsfreudigen  $\text{SiO}$  bei
- 10 Verdampfungstemperatur reagieren.

- Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von  $<0,5$  Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel  $\text{NaCl}$ , gefolgt von einer Schicht aus Siliziumsuboxid ( $\text{SiO}_y$ ) aufgedampft. Die aufgedampften Dicken von Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die von  $\text{SiO}_y$ , je nach Einsatzzweck des Produktes bei 20 bis 1000 nm, bevorzugt 50 bis 500 nm. Auf seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakumschleusen bekannter Bauart (vgl. US 6,270,840) In einen Bereich mit 1 bis  $5 \times 10^7$  Pa, vorzugsweise 600 bis  $10^8$  Pa und insbesondere  $10^3$  bis  $5 \times 10^3$  Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische Unterstützung löst sich die Trennmittelschicht schnell auf und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit
- 20 Trennmittel und Produktschicht aus  $\text{SiO}_y$  wiederholt.
- 25

- Die in beiden Fällen nur vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt und getrocknet.
- 30

- 35 Es ist möglich, in der Verdampfungszone die Verdampfer von Trennmittel und Produkt mehrfach hintereinander in Bandlaufrichtung anzuordnen. Dadurch entsteht bei geringem apparativen Mehraufwand eine Schichtenfolge von T + P + T + P, wobei T die Trennmittelschicht und P die Produktschicht bedeuten.

Die Abtrennung der planparallelen Körper nach dem Auswaschen an Atmosphäre lässt sich schonend durchführen, indem die auf ca. 50% Festkörpergehalt aufkonzentrierte Suspension eingefroren wird und in bekannter Weise einer Gefriertrocknung bei etwa -10°C und 50 Pa Druck unterzogen wird. Zurück bleibt die trockene Substanz als Produkt, welches den Stufen

- 5 der Weiterverarbeitung durch Beschichten oder chemische Umwandlung unterzogen werden kann.

Statt eines geschlossenen Bandes ist es möglich, das Produkt herzustellen, indem in einer Apparatur ein Rotationskörper die Schritte der Bedämpfung mit Trennmittel und SiO<sub>2</sub>, dem Ablösen und Trocknen des Trägers nach DE-A-19952032 durchgeführt werden. Der

- 10 Rotationskörper kann hierbei eine oder mehrere Scheiben, ein Zylinder oder ein sonstiger rotationssymmetrischer Körper sein.

Durch das vorstehend genannte Verfahren sind SiO<sub>2</sub>-Substrate verfügbar, die im Vergleich zu natürlichen Glimmerplättchen, aber auch im Nassverfahren hergestellten Plättchen, hohe

- 15 Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von ± 10, bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke aufweisen.

Dies bedeutet, die transparenten SiO<sub>2</sub>-Substrate weisen eine einheitliche, einstellbare Dicke und eine glatte, einheitliche Substratoberfläche auf. Verwendet man die SiO<sub>2</sub>-Substrate

- 20 anstatt von Mica bzw. mittels einer Wasserglaslösung hergestellten SiO<sub>2</sub>-Substraten, so erhält man Interferenzpigmente mit verbesserter Farbstärke und Reinheit. Sollen Pigmente mit einer Metalldeckschicht hergestellt werden, wird das vorstehend beschriebene Verfahren, wie folgt modifiziert:

- a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen Träger zur Erzeugung einer  
25 Trennmittelschicht,  
b) Aufdampfen einer Metallschicht auf die Trennmittelschicht,  
c) Aufdampfen einer SiO<sub>2</sub>-Schicht auf die Metallschicht,  
d) Aufdampfen einer Metallschicht auf die SiO<sub>2</sub>-Schicht,  
e) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel,  
30 f) Abtrennen des Produkts vom Lösungsmittel.

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise nasschemisch auf die SiO<sub>2</sub>-Substrate aufgebracht. Hierzu werden die SiO<sub>2</sub>-Substrate in Wasser suspendiert und durch Zugabe einer oder mehrerer Metallsalzlösungen bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metalloxide oder

- 35 Metallhydroxide geeigneten pH-Wert mit einer glatten Metalloid bzw. -hydroxidschicht überzogen. Es können auch Mischoxid- bzw. Hydroxidschichten abgeschlossen werden. Die

nasschemische Beschichtung ist bekannt und beispielsweise in DE 1959988, DE 2215191, DE2244298, DE2313331, DE2522572, DE 3137808, DE3137809, DE 3151343, DE3151355, DE3211602, DE3235017, WO99/08237 und WO99/53001 beschrieben.

- 5 Bei mehrschichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus, der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten, unabhängig von ihrer Brechzahl beträgt deshalb 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 300 nm.
- 10 Die Anzahl und Dicke der Schichten ist abhängig vom gewünschten Effekt. Man erreicht die gewünschten Effekte, wenn man das 3-Schichtsystem  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_{1,1-1,8}/\text{TiO}_2$  aufbaut und die Dicke der einzelnen Schichten optisch aufeinander abstimmt. Durch Verwendung optisch relativ dünner  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke < 100 nm) lassen sich Pigmente herstellen, die bei wesentlich geringeren  $\text{TiO}_2$ -Gehalt farbkräftiger und transparenter sind als reine  $\text{TiO}_2$ -Glimmerpigmente.
- 15 Durch die Auffällung dicker  $\text{SiO}_x$ -Schichten (Schichtdicke > 100 nm) werden Pigmente mit einer stark ausgeprägten Winkelabhängigkeit der Interferenzfarbe erhalten.
- 20 Durch Auffüllen weiterer  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten lassen sich auch 5-Schichtsysteme und höhere Systeme erhalten, die Anzahl der Schichten wird aber dann durch die Wirtschaftlichkeit des Pigmentes begrenzt. Durch Verwendung der  $\text{SiO}_{1,1-1,8}$ -Plättchen einheitlicher Schichtdicke als Substrat lassen besonders gut definierte Interferenzeffekte erzielen.
- 25 In diesem Fall erhält man durch die Belegung des Substrates mit z.B. 3 Schichten des oben erwähnten Aufbaus ein Interferenzsystem aus 7 dünnen Schichten scharf definierter Dicken. Das Reflexions- bzw. Transmissionspektrum eines solchen Pigmentes weist feinere und genauer abstimmbar Strukturen auf als das Spektrum eines entsprechenden Pigments, das auf einem Substrat mit breiter Dickenverteilung, z.B. Glimmer, beruht.
- 30 Diese Pigmente zeigen bereits mit extrem dünnen  $\text{TiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke: < 50 nm) kräftige Interferenzfarben. Besonders ausgeprägt ist auch die Winkelabhängigkeit der Interferenzfarbe.
- 35 Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22

- 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602,  
DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.  
Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit einem oder  
mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert  
5 versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln  
niedergeschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird  
üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten. Anschließend  
werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls geäugt,  
wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert  
10 werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner  
Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geäugt werden, um dann zur Auffällung der  
weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden. Weiterhin kann die Beschichtung auch in  
einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP-A-  
0,045,861 und EP-A-0,106,236 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen  
15 Verfahren entsprechend angewendet werden können.  
Als Metalloid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt Titandioxid und als Metalloid mit niedriger  
Brechzahl vorzugsweise Siliziumdioxid verwendet.  
Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US-B-3,553,001 beschriebene  
Verfahren bevorzugt.  
20 Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu  
beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird  
durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z. B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige  
Alkallauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5  
eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Fällung erreicht ist, wird die  
25 Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses, auch als Titrationsverfahren  
bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden  
wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse  
zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO<sub>2</sub> erforderlich ist  
und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen  
30 aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen,  
die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind. Nach diesem  
Verfahren wird die Anatase-Modifikation von TiO<sub>2</sub> erhalten. Die Rutile-Modifikation von TiO<sub>2</sub>  
kann erhalten werden, indem vor dem Abscheiden der TiO<sub>2</sub>-Schicht SnO<sub>2</sub> abgeschieden wird  
und das Pigment bei etwa 800 bis 900 °C kalziniert wird.  
35 Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten kann folgendes Verfahren angewendet  
werden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu

- beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 min nachgerührt.
- Es ist zusätzlich möglich, die Pulverfarbe des Pigmentes zu verändern, durch Aufbringen weiterer Schichten, wie z.B. farbige Metalloxide oder Berliner Blau, Verbindungen der Übergangsmetalle wie z.B. Fe, Cu, Ni, Co, Cr oder organische Verbindungen wie Farbstoffe oder Farblacke.
- Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE 22 15 191, DE 31 51 354, DE 32 35 017 oder DE 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.
- Die zusätzlich aufgebrachten Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.
- Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Farbmitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine Aluminiumhydroxidschicht aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist in DE 24 29 762 und DE 29 28 287 näher beschrieben.
- Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyanoferratkomplexen, wie zum Beispiel Berliner Blau und Turnbulls Blau, wie sie in EP 0 141 173 und DE 23 13 332 beschrieben ist.
- Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.
- Weiterhin können auch Metalchalkogenide bzw. Metalchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.
- Das Pigment kann auf übliche Weise zur Färbung von Textilien, im Tintenstrahldruck, zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser verwendet werden.
- Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr gleichmäßige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird.

- Die erfindungsgemäßen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995). Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten handelt es sich um Interferenzpigmente (Effektpigmente), die goniochromatisch sind und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 992 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.
- Die erfindungsgemäßen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.
- Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemäßen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka  $10^3$  bis  $10^8$  g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duoplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylene, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.
- Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thiopharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl

gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.

- Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als
- 5 plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.
- Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen
- 10 Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien,
- 15 insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecanediol,
- 20 ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.
- Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden.
- 25 Zweckmäßig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemäßen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.
- 30 Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen dabei eine außerordentlich tiefe Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.
- 35 Zur Pigmentierung von organischen Materialen können die erfindungsgemäßen Effektpigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung

- verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemäßen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material.
- Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen Medium wie die erfindungsgemäßen Effektpigmente als auch in einem benachbarten Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige Effektlackierung (siehe beispielsweise US-A-5,871,827).
- Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemäßen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment, gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Gießen oder Spritzgießen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzugeben.
- Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemäßen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.
- Bei der Dispergierung eines erfindungsgemäßen Effektpigments in das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur relativ schwache Scherkräfte auftreten, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Bruchstücke zerteilt wird.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung, ausgezeichneten Echtheiten und hohe Goniochromatizität.

- 5 Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobilslack.  
Die erfindungsgemässen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.
- 15 Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos. Die erfindungsgemässen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist außerdem auch möglich, erfindungsgemäss Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen.
- 20 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässen Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.
- 25 Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage. Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascrapräparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliner, Pulver oder Nagellacke.
- 30 Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinaalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candelillawachs, mikrokristallines Wachs, Camaubawachs,
- 35 Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxy-

polysiloxan und Poly(dimethylsiloxy)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinhabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

- 5 Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C; Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropyllanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadeoylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetyllanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen,

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glycole, Polyethylenglycole,

- 20 Polypropylenglycole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen

- 25 Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschließlich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe. Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipphiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

- 30 Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;

- 35 - Wirkstoffe mit deodorierender und schwitzzhemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan,

- Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel °Grilocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitrat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;
- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("screens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).
- Geignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoësäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazoisulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthraniolate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO<sub>2</sub>, Zinkoxid oder Glimmer.
- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.
  - Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;

- Feuchtthaltesubstanzen; als Feuchtthalteregulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- Dermat applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate; zum Beispiel Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothenäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.
- Skin Repair Komplexe; erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- Tierische Extrakte; wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- dermat applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkernöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkernöl, Pistazienkernöl, Rapsöl, Reiskelmöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Teebaumöl, Traubenkernöl oder Weizenkeimöl.
- Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.  
Wenn die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make

up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

Wenn diese Salben oder Cremes anderseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem

5 Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

10 Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe 15 enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel,

20 enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos,

25 Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Vermühen der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

30 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne deren Umfang einzuschränken.

### **Beispiele**

#### **Beispiel 1**

In einer Vakuumanlage, die in wesentlichen Punkten analog der in US 6,270,840 beschriebenen Anlage konstruiert ist, wird nacheinander aus Verdampfern Natriumchlorid (NaCl) als Trennmittel bei etwa 900°C und Siliziummonoxid (SiO) als Reaktionsprodukt von

Si und  $\text{SiO}_2$  bei 1350 bis 1550 °C verdampft. Die Schichtdicke von NaCl beträgt typisch 30-40 nm, die von  $\text{SiO}_y$  ( $y = \text{ca. } 1$ ) beträgt je nach Verwendungszweck des Endproduktes 100 bis 2000 nm, im vorliegenden Fall 200 nm. Die Verdampfung erfolgt bei ca. 0,02 Pa und beträgt ca. 11 g NaCl und 72 g  $\text{SiO}$  pro Minute. In der darauf folgenden Ablösung der Schichten durch

- 5 Auflösung des Trennmittels wird der bedampfte Träger bei ca. 3000 Pa mit deionisiertem Wasser besprüht und unter mechanischer Hilfe mittels Abstreifern und Ultraschall behandelt. Das NaCl geht in Lösung, die  $\text{SiO}_y$ -Schicht, die unlöslich ist, zerfällt in Flocken. Die Suspension wird kontinuierlich aus der Ablösekammer entfernt und bei Atmosphärendruck durch Filtrieren konzentriert und mehrmals mit deionisiertem Wasser durchspülte, um vorliegende  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu entfernen, und getrocknet. Durch Erhitzen der planparallelen  $\text{SiO}$ -Körper als Schüttgut auf 700 °C während ein bis zwei Stunden in einem Ofen, welcher mit auf 500 bis 600 °C erhitzter Luft durchströmt wird, wird das  $\text{SiO}$  in  $\text{SiO}_y$  mit  $y = 1,5$  bis 1,8 umgewandelt. Nach Abkühlung erfolgt die Zerkleinerung und Sortierung durch Windsichtung.
- 10

## 15 Beispiel 2

### 2-Schicht-System

#### 1) Erste $\text{TiO}_2$ -Schicht:

- 100 g der in Beispiel 1 erhaltenen  $\text{SiO}_y$ -Flakes werden in 1,5 l vollentsalztem Wasser suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Zu dieser Suspension werden 160 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4$ /l) innerhalb von 90 min hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung 30 min bei 75 °C nachgerührt.
- 20

#### 2) $\text{SiO}_2$ -Schicht:

- Der pH-Wert der Suspension wird mit NaOH-Lösung auf 7,5 erhöht und innerhalb von 3,5 werden 720 ml einer Natronwasserglas-Lösung (125 g  $\text{SiO}_2$ /l) bei 75 °C zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung erneut 30 min bei 70 °C nachgerührt.
  - 25
- Das so erhaltene Pigment zeichnet sich durch eine intensive blaue Interferenzfarbe aus.

## 30 Beispiel 3

### 3-Schicht-System mit $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht

In diesem Beispiel wird ein Schichtaufbau beschrieben, in dem die 3. Schicht nicht erneut  $\text{TiO}_2$ , sondern  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist.

- 1)  $\text{TiO}_2$ -Schicht:
- 35 Die  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird wie in Beispiel 1 beschrieben aufgefällt.
- 2)  $\text{SiO}_2$ -Schicht:

Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht wie in Beispiel 1 beschrieben aufgefäßt.

3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht:

- Der pH-Wert der Suspension des mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  beschichteten Glimmers wird mit 10%iger Salzsäure auf 3,0 eingestellt. Nun werden bei 75 °C 1750 ml einer wäßrigen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (35 g Fe/l) innerhalb von 5 h unter Konstanthaltung des pH-Wertes durch gleichzeitige Zugabe von 32%iger NaOH zudosiert. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.
- Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wascht mit Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C geglüht.

**Patentansprüche**

1. Pigment, dessen Teilchen eine Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5 µm sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus SiO<sub>y</sub> mit 0,95 ≤ y ≤ 1,8, insbesondere 1,1 ≤ y ≤ 1,8 mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten, umfassend  
(a) ein Metallocid mit hoher Brechzahl.
- 10 2. Pigment, dessen Teilchen eine Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5 µm sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus SiO<sub>y</sub> mit 0,95 ≤ y ≤ 1,8, insbesondere 1,1 ≤ y ≤ 1,8 mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten, umfassend  
(a) eine dünne halbdurchlässige Metallschicht.
- 15 3. Pigment nach Anspruch 1, wobei das Pigment zusätzlich (b) ein Metallocid mit niedriger Brechzahl umfasst, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt.
- 20 4. Pigment nach Anspruch 4, wobei das Metallocid mit hoher Brechzahl TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO oder ein Gemisch aus diesen Oxiden oder ein Eisentitanat, ein Eisenoxidhydrat, ein Titanuboxid oder eine Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ist.
- 25 5. Pigment nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4, wobei das Metallocid mit niedriger Brechzahl SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder eine Mischung daraus ist, wobei gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können.
- 30 6. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der SiO<sub>y</sub>-Kern hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von ± 10, bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke aufweist.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung des Interferenzpigmentes nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das SiO<sub>y</sub>-Trägermaterial (0,95 ≤ y ≤ 1,8) in Wasser suspendiert und

abwechselnd mit einem Metallocidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metallocidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet wird, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metallocidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wässrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.

- 5
- 8. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6 im Tintenstrahldruck, zur Färbung von Textilien, zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika, Glasuren für Keramiken und Gläser.
  - 10
  - 9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei die Pigmente als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten eingesetzt werden.
  - 15 10. Verwendung der Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Lasermarkierung von Kunststoffen.
  - 11. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken und Gläser, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 7 pigmentiert sind.
- 20

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigment, dessen Teilchen eine Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5 µm sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y \leq$

- 5 1,8, insbesondere  $1,1 \leq y \leq 1,8$  mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten, umfassend  
(a) ein Metalloxid mit hoher Brechzahl oder  
(a) eine dünne halbdurchlässige Metallschicht, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren  
10 Verwendung beim Tintenstrahldruck, zur Färbung von Textilen zur Pigmentierung von Lacken,  
Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika, Glasuren für Keramiken und Gläser.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**